

⑨ 日本国特許庁
公開特許公報

特 許 願 () 50.11.28
昭和 年 月 日

特許庁長官 殿

1. 発明の名称

天然色写真撮影用紫外線しゃ断ガラス

2. 発明者

静岡県藤原郡吉田町川尻3583の5
東芝化成工業株式会社内

田 井 真 一 (ほか 1 名)

3. 特許出願人

静岡県藤原郡吉田町川尻3583の5
東芝化成工業株式会社

4. 代理人

〒144
東京都大田区蒲田4丁目41番11号 第一津野田ビル
井上特許事務所内
電 話 736-3558
(3257) 弁理士 井 上 一 男

⑪特開昭 52-66512

⑬公開日 昭52.(1977) 6.2

⑫特願昭 50-142749

⑫出願日 昭50.(1975) 11.28

審査請求 有 (全4頁)

庁内整理番号

741741

⑫日本分類	⑫ Int. Cl ²	識別 記号
Z1 A221	C03C 3/08 C03C 3/24 C03C 3/30	102

明 細 書

1. 発明の名称

天然色写真撮影用紫外線しゃ断ガラス

2. 特許請求の範囲

重量百分率で

- 酸化珪素 50~70%
- 酸化硼素 3~15%
- 酸化アルミニウム 5%以下
- アルカリ金属酸化物 10~25%
- 鉛を除く2価の金属酸化物 15%以下
- 一酸化鉛 10%以下
- 酸化セリウムまたは酸化セリウムと酸化チタニウムとの合計 3~8%
- 酸化磁素およびまたは酸化アンチモン 2%以下

なる組成を有することを特徴とする天然色写真撮影用紫外線しゃ断ガラス。

3. 発明の詳細な説明

本発明は短波長可視光領域における分光透過特性を改良して超微粒子天然色写真フィルムを用いて

写真撮影する場合に好適な紫外線しゃ断ガラスに関する。

従来、天然色写真の撮影に際しては写真フィルムの分光感度特性を補正して自然色に近い写真を得るために色調がピンク系の紫外線しゃ断ガラスをフィルタとして使用していた。

ところが近年写真の粒子性を改良するため超微粒子からなる天然色写真フィルムが開発された。この新天然色写真フィルムは短波長光に対する感度が従来のものよりも鋭敏であるため、紫外線を十分にカットしなければならない。しかし従来のフィルタは紫外線しゃ断効果を目的としているため、その分光吸収特性はすこぶるシャープである。したがってこのフィルタを新天然色写真フィルムに使用すると短波長可視光を強く感光して得られた写真像が青味がかつたり、暗色になる。また短波長可視光をしゃ断するフィルタを用いると写真の青味が不足して赤味がかつたものになる。このように従来のフィルタは上記新天然色写真フィルムに対して有効ではないので、適当な分光特性を



有する紫外線しゃ断ガラスの開発が要望されていた。

従来のピンク系ガラスはセレンまたは金などを含有しており溶融雰囲気などの溶融諸条件に影響されて変色し易く、また再熱発色工程を有しているため、その発色条件にも影響され、これらの点において問題があつた。さらに紫外線しゃ断ガラスは一般に写真レンズの保護をも兼ねているので機械的耐衝撃強度が大であることが望まれている。

しかしながら、従来のたとえば淡黄色フィルタは酸化鉛の含有率が約30%程度と高く、たとえば化学的強化処理を行なつたとしてもその耐衝撃性が十分とはいえない。

本発明は上記事情にもとづきなされたもので、紫外線しゃ断性能にすぐれ、しかも新天然色写真フィルムに対して良好な自然色の再現を可能にするとともに耐衝撃性にすぐれた天然色写真撮影用紫外線しゃ断ガラスを提供することを目的とする。

本発明による紫外線しゃ断ガラスの組成範囲は重量百分率で示すと下記のとおりである。

すなわち、

酸化珪素 (SiO_2)	50~70%
酸化硼素 (B_2O_3)	3~15%
酸化アルミニウム (Al_2O_3)	5%以下
アルカリ金属酸化物 (R_2O)	10~25%
鉛を除く2価の金属酸化物 (RO)	15%以下
一酸化鉛 (PbO)	10%以下
酸化セリウム (CeO_2) または 酸化セリウムと酸化チタニウム (TiO_2) との合計	3~8%
酸化砒素 (As_2O_3) および または 酸化アンチモン (Sb_2O_3)	2%以下

なお、酸化珪素は50%より少ないとガラスの化学的耐久性が低下し、70%を超えると溶融性が悪化して不可である。酸化硼素は酸化セリウム、酸化チタニウムとの組合わせによつてガラスの紫外線しゃ断性能を向上させるものであるが、3%より少ないとしゃ断効果が少なく意味がなく、15%を超えると黄色の着色濃度が大となり自然色再現性が損なわれて不可である。酸化アルミニウムは5%以下が適当であり5%を超えることは

溶融時のガラス粘度を高くするので成形上好ましくない。アルカリ金属酸化物は酸化ナトリウム

(Na_2O) 酸化カリウム (K_2O) および酸化リチウム

(Li_2O) などの合計量であり、これらの単独または組合わせによつて添加され、ガラスの溶融性を向上させるものである。アルカリ金属酸化物は10%より少ないと溶融性が低下し、また25%を超えると化学的耐久性が劣化する。なお単独使用の場合、酸化ナトリウムにあつては5%ないし15重量%が好ましく、5%より少ないと硝酸カリの溶融塩浴による化学強化処理効果が小となり、15%を超えると化学的耐久性が劣化する。また、酸化カリウムは20%以下が適当で20%を超えることは合計アルカリ金属酸化物が過剰となり化学的耐久性を劣化させるものである。さらに酸化リチウムは5重量%以下の添加によつてガラスの溶融性をいっぢうしく良好にさせるものであるが5%を超えることは他のアルカリ金属酸化物とともにガラスの化学的耐久性を劣化させる。鉛を除く2価の金属酸化物は酸化マグネシウム (MgO)、酸

化カルシウム (CaO)、酸化バリウム (BaO) および酸化ジルコニウム (ZnO) の合計量であり、これらの単独または組合わせによつて添加され、ガラスの溶融性を良好にするものであるが合計量は15%以下が適当で、15%を超えると溶融中に耐火物を侵蝕するので好ましくない。なお、単独添加の場合、酸化マグネシウムは5重量%以下が適当でこれを超えると溶融性ならびに加工性を悪くする。また酸化カルシウムは10重量%以下、酸化バリウムは5重量%以下、酸化ジルコニウムは10重量%以下が適当でこれらをそれぞれ超えるといずれも溶融中に耐火物を侵蝕するので好ましくない。一酸化鉛は後述する酸化セリウム、または酸化チタニウムあるいはこれらとの組合せによつてガラスの紫外線のしゃ断性能を向上させる効果を有するものであるが、10重量%以下が適当で10%を超えると硝酸カリ溶融塩浴による化学的強化処理効果が少なく好ましくない。酸化セリウムおよび酸化チタニウムは酸化硼素および一酸化鉛との組合わせによつて紫外線しゃ断の役割

を果すものであるが、酸化セリウムまたは酸化セリウムと酸化チタニウムとの合計量は3ないし8重量%が適当で、3%より少ないと新天然色写真フィルムの感色性と写真レンズの分光透過状態との組合せにおいて、ガラスの分光透過性能が低下して天然色の再現が青味を帯び、また8%を超えると同じく分光透過性能が低下して天然色の再現が黄味を帯び再現性が劣る。

さらに上記のように、8%を超えた場合、熔融中の耐火物を侵蝕させるおそれもある。酸化砒素およびまたは酸化アンチモンの合計量は2重量%以下が適当で、2%を超えるとガラス熔融時の清澄性が悪くなり不可である。なお、それぞれ単独使用の場合は酸化砒素は1重量%以下、酸化アンチモンは2重量%以下が好ましい。

次に本発明の実施例について述べる。次表に本発明による紫外線しゃ断ガラスの組成の例を重量百分率で示す。

試料組成	1	2	3	4	5
SiO ₂	51.6%	59.3%	63.2%	65.5%	61.2%
B ₂ O ₃	13.4	12.0	9.0	4.8	4.5
Al ₂ O ₃	4.0	1.5			
Na ₂ O	8.7	13.3	10.3	10.8	5.6
K ₂ O	3.2		5.4		16.4
Li ₂ O				3.1	
MgO	3.7				2.0
CaO		8.3			1.4
BaO			4.5		
ZnO	8.4				
PbO	3.5			7.0	
CaO ₂	2.5	4.2	5.0	7.3	4.1
TiO ₂	1.0	1.1	1.8		3.2
As ₂ O ₃		0.3	0.3		0.3
Sb ₂ O ₃				1.5	1.3

上記の組成とかるように配合したガラス原料は1350℃ないし1500℃の熔融炉中にて熔融され、プレス成型および徐冷工程を経て図に示したような分光透過特性を有する天然色写真撮影用紫外線

しゃ断ガラスが得られる。図に示す(1)ないし(5)までの実線は前記各実施例の試料組成に対応する分光透過特性を表わし、点線で示す(6)は従来の淡黄色ガラス、(7)はピンクガラスの分光透過特性を表わす。

すなわち、図における試料組成1ないし5のものはいずれも400nm以下の紫外線領域にあつては従来のしゃ断ガラスとはほぼ同様な比較的シャープな立上がり曲線を示しているの、紫外線を効果的にしゃ断する性能については従来の試料組成6または7のものと同様にすぐれているが、短波長可視光領域、すなわち400ないし500nmの間にあつては従来品よりも透過率が下廻つてゆるやかな曲線となつている。したがつて、このフィルタを用いて撮影した後の天然色の再現に際しては青の色调を減少させることができて新天然色写真フィルムの感色性に対応した忠実な再現性が得られこととなる。また、各試料をそれぞれ硝酸カリ熔融塩中に浸漬して化学的強化処理を行つた場合、その機械的耐衝撃強度は下表に示すとおり

であつた。

試料組成	1	2	3	4	5	6
破かいにいたる高さ	100	130以上	130以上	70	130	40

すなわち重量50gの極製ボールを内厚2mm、直径30mmの表面研磨した試料ガラスの上方から自然落下させ、試料ガラスが破かいするにいたるまでの落下距離により耐衝撃強度を表示したものであり、この表から明らかなように従来のたとえば淡黄色ガラスの40mmに対して本発明ガラスは少なくとも70mm以上、組成2、組成3試料のときは130mm以上の耐衝撃強度を有していることが認められる。

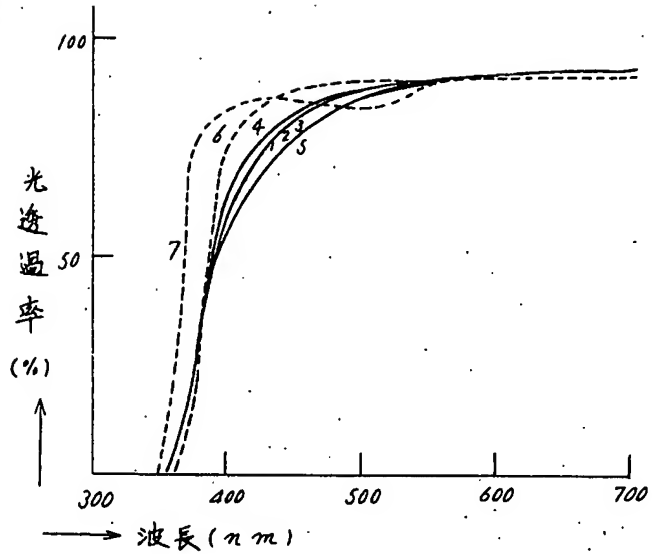
本発明は、以上詳述したように紫外線しゃ断ガラスの組成を従来のものと比較して特に一酸化鉛の含有量を10%以下に限定し、かつ酸化セリウムおよび酸化チタニウムとの組合せにより、紫外線領域において従来とはほぼ同様の分光透過特性

を有して有効な紫外線しゃ断能力が得られるとともに、短波長可視光領域においてその分光透過率を減少させることができる。

したがって、新天然色写真フィルムとの感色性に適応して自然色の再現性に極めて忠実な紫外線しゃ断ガラスが得られる格別な利点を有する。また耐衝撃強度も格段に向上して写真レンズの保護用としてもすぐれた利点を有している。

4. 図面の簡単な説明

図は本発明の実施例における各種組成の紫外線しゃ断ガラスの分光透過特性を従来品と比較して示す特性比較図である。



代理人 弁理士 井 上 一 男

5. 添付書類の目録

- | | |
|-------------|-----|
| (1) 委任状 | 1 通 |
| (2) 明細書 | 1 通 |
| (3) 図面 | 1 通 |
| (4) 願書副本 | 1 通 |
| (5) 出願審査請求書 | 1 通 |

6. 前記以外の発明者

(1) 発明者

シズカカンハイ・ラジコン・ダテロウカン
 静岡県榛原郡吉田町川尻 3583 の5
 トクニカセイコウ
 東芝化成工業株式会社内

キ ム カズ ヒサ
 木 村 和 久